

## ВЛИЯНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА ВЫБОР ГРАДУИРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ПРЯМОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ

Т.С.Айсуева, Т.Н.Гуничева  
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1а  
E-mail:aisu@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 28 апреля 2001 г.

На примере рентгенофлуоресцентного определения Ba, Sr, Zr, Zn в почвах показано, что для улучшения качества аналитической информации при выборе градуировочных образцов необходимо принимать во внимание биогеохимические свойства определяемых микроэлементов.

Айсуева Татьяна Санжаевна – научный сотрудник Института геохимии СО РАН.  
Область научных интересов: многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ почв.  
Автор более 10 публикаций.

Гуничева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии СО РАН.  
Область научных интересов: многоэлементный рентгенофлуоресцентный анализ компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.  
Автор более 120 научных работ.

При проведении мониторинга почв и оценки их техногенного загрязнения изучение форм нахождения элементов [1,2] позволяет определять время пребывания поступающих с загрязнениями микроэлементов в почвенном слое и контролировать их биологическую доступность для растений. Валовое содержание микроэлементов дает информацию о процессах перемещения вещества в пределах почвенного профиля.

Для определения валового содержания микроэлементов в почвах используются различные аналитические методы [3], для большинства из которых предварительное разложение органического вещества является обязательным. При этом возникает опасность потерь микроэлементов и/или загрязнения проб литофильными элементами. Поэтому при определении валового содержания элемента приоритет отдается прямым методам анализа (ИНАА, РФА), позволяющим

анализировать пробы без изменения их естественного состояния и получать информацию о содержании элемента безотносительно формы его нахождения в анализируемом материале. Однако при рентгенофлуоресцентном анализе достоверность получаемой аналитической информации определяется качеством используемых для градуирования стандартных образцов (СО) и адекватностью их химического, минерального и гранулометрического составов анализируемым материалам. Зачастую при РФА почв для градуирования используют СО горных пород, изредка дополняемые имеющимися СО вторичных природных сред. Номенклатура отечественных СО горных пород и вторичных природных сред не отражает природное разнообразие почв, особенно их гумусовых горизонтов. Поэтому при выборе СО для градуирования предлагается принимать во внимание биогеохимические свойства определяемых

элементов, обуславливающие природное различие горных пород и вторичных природных сред.

На примере микроэлементов Ba, Sr, Zr и Zn рассмотрим проявление этого различия. В горных породах данные микроэлементы присутствуют в акцессорных минералах (Zr в цирконе  $Zr(SiO_4)$ , Zn в сфалерите  $ZnS$ , Ba в барите  $Ba(SO_4)$ , Sr в целестине  $Sr(SO_4)$ ), а также в виде примесей в кристаллических решетках первичных минералов (Ba, Sr в полевых шпатах, Zn замещает  $Mg^{2+}$  в силикатах). Основным источником микроэлементов для незагрязненных почв являются материнские породы, при выветривании которых и в процессе почвообразования возможно как накопление, так и вымывание элементов. Миграционная способность продуктов выветривания обуславливается устойчивостью минералов-носителей и зависит от их растворимости в воде [4]. Цирконий, вследствие устойчивости циркона, в почве остается в инертном состоянии, не мигрирует на далекие расстояния от места образования и не накапливается в органическом веществе, так как имеет один из самых низких коэффициентов биологического поглощения из-за ограниченной доступности для растений [5-7]. Барий в почвах осаждается в виде малорастворимых сульфатных и карбонатных солей, адсорбируется глинами; при осадконакоплении концентрируется в минералах и конкрециях, содержащих Mn и P [5,6,8]. Стронций, особенно в окислительной среде, более подвижен, может захватываться глинистыми минералами и сильно связываться с органическим веществом, при осадконакоплении осаждаться в виде биогенных карбонатов [5,6,8]. Соединения цинка, в кислых окислительных средах, обладают высокой растворимостью. Подвижный ион  $Zn^{2+}$ , образующийся при этом, сорбируется как минералами, так и органическими компонентами [5,6]. В результате почвообразовательного процесса происходит накопление элементов в глинистой части почв, гумусе, отчасти в оксидах Fe и Mn. Доля микроэлементов в илстой фракции достигает половины и более от их общего содержания [1]. При техногенном загрязнении основная часть микроэлементов поступает в термодинамически неустойчивых соединениях. Вследствие взаимодействия с органическим веществом почв они сравнительно быстро переходят в более устойчивые формы [9, 10] и концентрируются в гумусовом горизонте. В частности, среди рассматриваемых

элементов цинк, накапливающийся в окружающей среде высокими темпами, считается одним из приоритетных загрязнителей. Техногенный поток его поступления в окружающую среду превалирует над естественным, а в ряде случаев сопоставим с ним [11]. Следствием всего вышесказанного является различие гранулометрического и минерального составов горных пород и почв.

В настоящей работе на примере рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов Ba, Sr, Zr, Zn во вторичных природных средах показано влияние природы градуировочных СО на качество аналитической информации.

Для этой цели использовали 32 стандартных образца состава горных пород, почв, илов и донных осадков. Из них - 9 СО Геологической службы Японии (GSJ) и 23 отечественных СО. Стандартные образцы серии GSJ представлены 7 СО горных пород (гранодиориты JG-1A, JG-3, гранит JG-2, базальты JB-1A, JB-2, JB-3, риолит JR-1) и 2 СО речных осадков (JSd-2, 3) [12]. Среди отечественных стандартных образцов - 19 СО вторичных природных сред (почвы СП-1,2,3, СКР-1, СЧТ-1, ССК-1, СДПС-1, донные осадки СДО-1,2,3, БИЛ-1,2, илы СГХ-1,3,5, рыхлые отложения СГХМ-1,2,3,4) и 4 СО горных пород (альбитизированный гранит СГ-1А, гранит СГ-3, габбро-диорит СГД-1А, трапп СТ-1А) [13]. В настоящее время эти СО наиболее доступны для аналитических лабораторий.

В таблице для некоторых отечественных СО приведена информация о методах, привлеченных к получению аналитических данных, количестве и величине отношения ( $C_{max}/C_{min}$ ) результатов, использованных при их аттестации [14]. Видно, что общее количество результатов колеблется от 8 до 24 и преобладающими являются данные атомно-эмиссионного анализа. Так, для Ba и Zr результаты АЭА составляют более 50 % в сравнении с 8,5 % для СО почв серии GSS [15]. Тем не менее, как и для СО серии GSS, для большинства СО и всех элементов  $C_{max}/C_{min}$  не превышает 3. Исключение составляет Sr в стандартном образце состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений СГХМ-3.

Диапазоны содержаний, представленные выборками СО горных пород (1) и вторичных природных сред (2), показывают, что для Sr и Zr выборка (2) является составной частью выборки (1). Для Ba и Zn представленные выборки лишь частично перекрываются:

	Ba, %	Sr, %	Zr, %	Zn, %
1	0.0020-0.1300	0.0008-0.2300	0.0050-0.0690	0.0010-0.0270
2	0.0270-0.3300	0.0050-0.1400	0.0070-0.0550	0.0010-0.2070

## Информация о некоторых отечественных СО

Элемент	Шифр	Использованные методы и результаты	$C_{\max}/C_{\min}$
Ba	СГХ-1	АЭА 6, РФА 2	1,2
	СГХ-3	АЭА 8, РФА 2, ЯФА 1	1,6
	СГХ-5	АЭА 8, РФА 2, ЯФА 2	1,9
	СГХМ-1	АЭА 11, РФА 1, АА 1, ЯФА 1	2,3
	СГХМ-2	АЭА 12, РФА 2, АА 1, ЯФА 1	3,2
	СГХМ-3	АЭА 12, РФА 1, АА 1, ЯФА 2	2,5
	СГХМ-4	АЭА 12, РФА 2, АА 2, ЯФА 2	2,5
Sr	СГХ-1	АЭА 6, РФА 5, ПФА 2, ЯФА 1, АА 1	2,1
	СГХ-3	АЭА 5, РФА 5, ПФА 2, АА 1	1,6
	СГХ-5	АЭА 5, РФА 4, ПФА 1, АА 1, ЯФА 1	1,6
	СГХМ-1	АЭА 14, РФА 6, АА 2	2,4
	СГХМ-2	АЭА 12, РФА 6, АА 2	3,2
	СГХМ-3	АЭА 13, РФА 6, АА 2	6,9
	СГХМ-4	АЭА 14, РФА 4, АА 4	2,5
Zr	СГХ-1	АЭА 10, РФА 2, ХСА 1	1,6
	СГХ-3	АЭА 11, РФА 2	1,2
	СГХ-5	АЭА 11, РФА 2, ХСА 1	1,4
	СГХМ-1	АЭА 9, РФА 3, ФА 2	1,9
	СГХМ-2	не аттестован СГХМ-3	
	СГХМ-2	АЭА 12, РФА 3, ФА 2	2,8
	СГХМ-4	АЭА 12, РФА 1, ФА 2, ХСА 1	2,5
Zn	СГХ-1	АЭА 6, АА 7, ЯФА 1	1,9
	СГХ-3	АЭА 5, АА 10, ПГА 1	1,5
	СГХ-5	АЭА 4, АА 10, ЭФА 1, ПГА 1	1,4
	СГХМ-1	АЭА 8, РФА 1, АА 12, ПГА 1, ХСА 1	3,3
	СГХМ-2	АЭА 8, РФА 1, АА 13, ПГА 1, ХСА 1	2,7
	СГХМ-3	АЭА 7, РФА 1, АА 11, ПГА 1, ХСА 1	2,9
	СГХМ-4	АЭА 8, РФА 1, АА 12, ПГА 1, ХСА 1	2,8

Примечание. Сведения для СП-1.2.3; ССК, СКР, СЧТ, СДПС, СДО-1.2.3 не доступны.

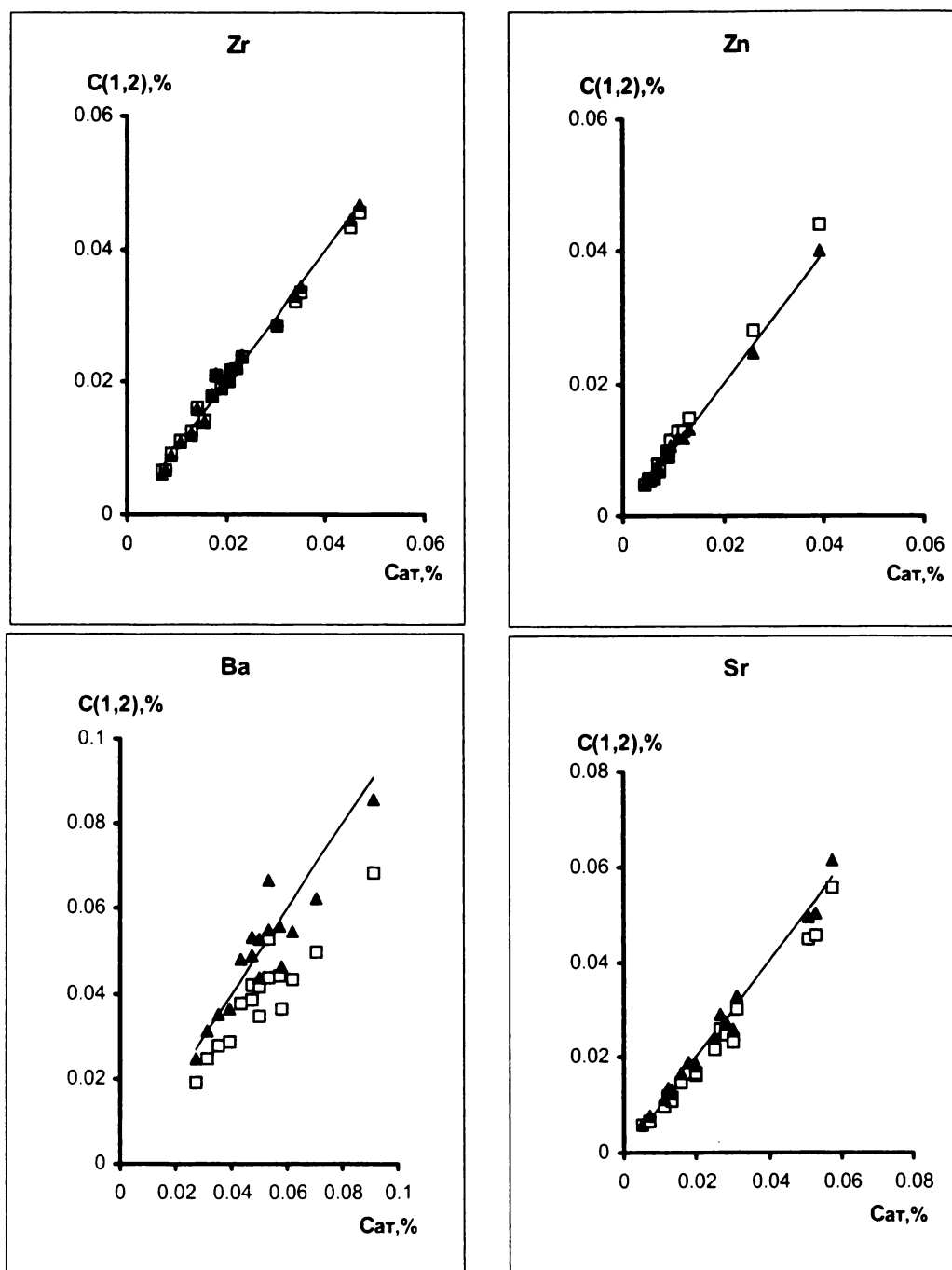
Принятые сокращения:

ПГА - полярографический анализ  
 АЭА - эмиссионно-спектральный анализ  
 АА - атомно-абсорбционный анализ  
 РФА - рентгенофлуоресцентный анализ  
 ЯФА - ядерно-физический анализ  
 ХСА - химико-спектральный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на рентгеновском спектрометре VRA-30 при следующих условиях: рентгеновская трубка с Ag-анодом, ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 20 мА. Объемно-дозированные образцы насыпали в кюветы, выравнивали и уплотняли. В качестве аналитических использовали  $K\alpha$ -линии Ba, Sr, Zr и Zn. Содержания микроэлементов рассчитывали способом стандарта-фона в сочетании с линейной множественной регрессией.

Для независимых излучателей СО вторичных

природных сред были рассчитаны два ряда концентраций. При получении 1-го ряда для градуирования использовали СО горных пород; 2-го ряда – СО вторичных природных сред. Графическое сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного определения Ba, Sr, Zr и Zn с аттестованными содержаниями приведено на рис. 1. Видно, что отклонения от аттестованных величин различны по величине и знаку. Наибольшие отклонения наблюдаются для 1-го ряда результатов определения Ba, Sr и Zn.



**Рис.1.** Сопоставление результатов прямого рентгенофлуоресцентного анализа  $C(1, 2)$ , с аттестованными содержаниями  $C_{ат}$  для СО вторичных природных сред:  
-  $C(1)$ ;  $\Delta$  -  $C(2)$

Статистическая обработка с помощью ТТеста дала следующие значения вероятностей того, что каждый ряд результатов и аттестованные величины взяты из генеральных совокупностей, которые имеют одно и то же среднее:

	Zr	Ba	Sr	Zn
P(1)	0.400	5.488E-08	4.53E-04	2.31E-02
P(2)	0.383	0.376	0.248	0.352

P(1), P(2) – вероятности для 1-го, 2-го рядов результатов.

Эти значения отражают специфику биогеохимического поведения рассматриваемых элементов.

Полученные для циркония близкие и значимые вероятности P(1) и P(2) свидетельствуют об отсутствии систематических расхождений между результатами каждого ряда и аттестованными содержаниями и между результатами рядов и подтверждают тождественность источников Zr в почвах и горных породах. Они позволяют сделать вывод о приемлемости использования для градуирования СО горных пород при прямом рентгенофлуоресцентном определении Zr в по-

чвах как фоновых, так и техногенных экосистем.

Малые значения вероятностей  $P(1)$  для Ba, Sr, Zn указывают на наличие систематических отклонений результатов 1-го ряда от аттестованных величин. Последние характеризуются относительными стандартными отклонениями, равными 0,09; 0,07; 0,08 соответственно. Большие по сравнению с Sr значения систематических погрешностей для результатов 1-го ряда при определении Ba и Zn кроме разной природы градуировочных образцов и анализируемых материалов обусловлены и тем, что определяемые концентрации для последних лежат на конце или вне области градуирования. По этой причине использование для градуирования выборки СО горных пород при анализе почв из зон техногенного загрязнения, характеризующихся повышенными концентрациями Zn, особенно из гумусовых горизонтов, априори приведет к получению недостоверных аналитических данных. Использование для градуирования СО вторичных природных сред гарантирует отсутствие систематических расхождений при прямом рентгенофлуорес-

центном определении всех рассматриваемых микроэлементов, а относительные стандартные отклонения, характеризующие уровень согласия с аттестованными величинами и равные 0,08; 0,05 и 0,046, соответственно для Ba, Sr и Zn, не превышают допустимых значений.

Правильность сделанных выводов были апробирована с помощью результатов анализа луговых почв (259 проб) Усольского агропромышленного района Южного Прибайкалья, характеризующегося высокой степенью техногенной нагрузки на окружающую среду. Основной вклад принадлежит АО "Химпром", где действуют крупнотоннажные химические производства. На рис. 2 сопоставлены 1 и 2 ряды результатов определения Zn в верхних горизонтах почвенного профиля, а также определения Ba в илистой фракции аллювиальных отложений. Ряды результатов 1 и 2 получены при тех же условиях, что и для СО вторичных природных сред. Видно, что тенденции и уровни расхождений для реальных проб аналогичны таковым для стандартных образцов.

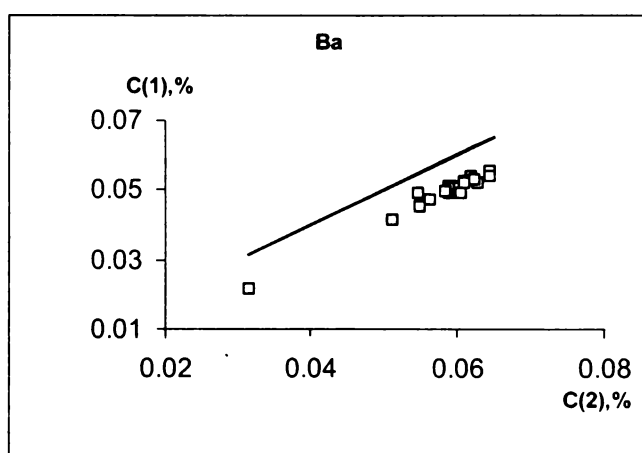
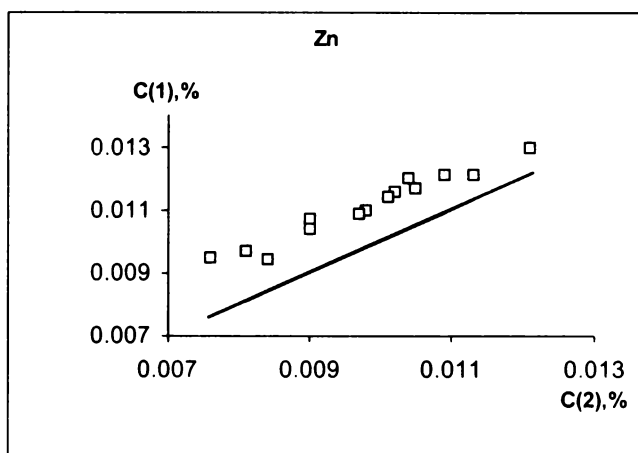


Рис.2. Сопоставление  $C(1)$  и  $C(2)$  результатов прямого рентгенофлуоресцентного анализа реальных почв

Таким образом, выполненные исследования показали, что при прямом рентгенофлуоресцентном анализе почв для получения более надежных результатов необходимо при выборе градуировоч-

ных образцов принимать во внимание биогеохимические свойства определяемых микроэлементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 168 с.
2. Белоголова Г.А., Арсентьева А.Г., Мамитко В.Р. // Доклады Академии Наук, 1994. Т.337, №5. С.650 – 654.
3. Определение микроэлементов в природных средах. Аналитические исследования и проблемы (на примере Байкальского региона): Аналитический обзор/ А.И.Кузнецова, Л.Л.Петров, В.А.Ветров и др; СО РАН.

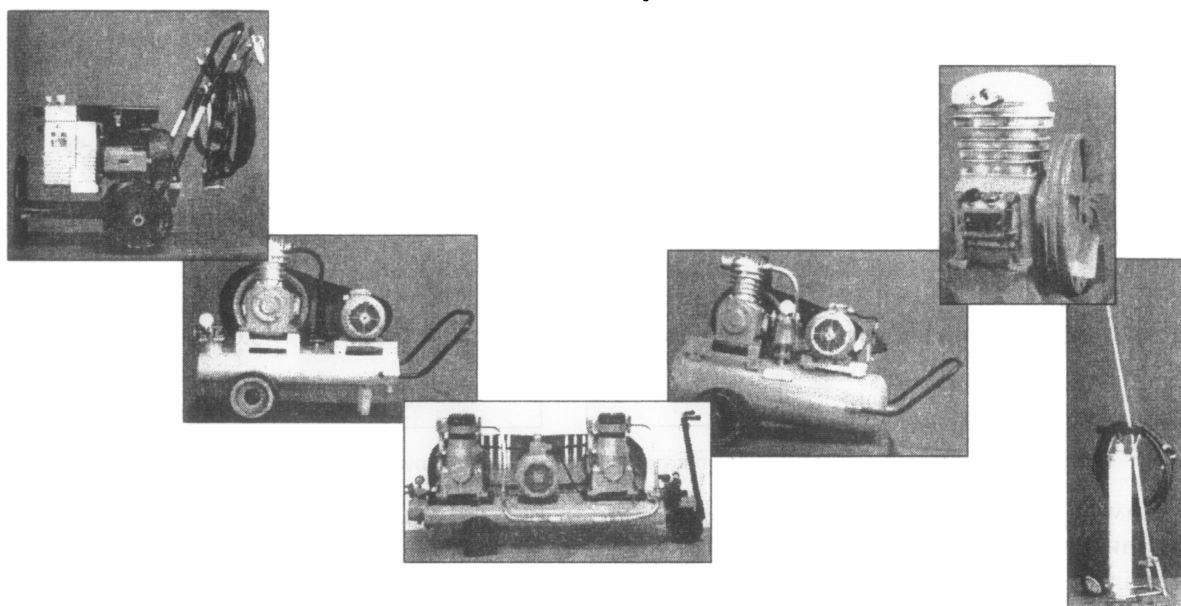
- Ин-т геохимии им.А.П.Виноградова, ГПМТБ. Новосибирск, 1994. 85 с.
4. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
5. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
6. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Академия наук СССР, 1957. 238 с.

- 7.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Экология, 1997. Кн. 5: Редкие d – элементы. 576 с.
- 8.Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Недра, 1994. Кн. 1: S – элементы. 304 с.
- 9.Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 151 с.
- 10.Цинк и кадмий в окружающей среде. / Отв. ред. В.В. Добровольский. М.: Наука, 1992. 200 с.
- 11.Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журнал аналитической химии. 1996. Т 51, № 4. С. 384-397.
- 12.Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards // Geostandards Newsletter. 1994. V. 18, Special Issue. July. 158 p.
- 13.Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 277 с.
- 14.Разработка СО для обеспечения правильности аналитических методов при геохимических поисках: Отчет о НИР (заключ.) / Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН СССР; № ГР 81017906; Руководитель Лонцих С.В. Иркутск, 1986. 261 с.
15. Geochemical Standard Reference Samples GSD 9-12, GSS 1-8 and GSR 1-6 / X.Xie, M.Yan, C.Wang, L.Li, H.Shen //Geostandards Newsletter. 1989. №1. P.83-179.

\* \* \* \* \*

## КОМПРЕССОРНАЯ ТЕХНИКА

со склада в Заречном



**НПО "Аналитика и контроль"**

624250. Свердловская обл., г. Заречный, ул. Мира, 35, оф.104 - 110.

тел./факс (34377) 7-41-02, 3-98-15

e-mail: [analitics@uralnet.ru](mailto:analitics@uralnet.ru)